

⑫ 公開特許公報(A)

平1-101312

⑤ Int. Cl.⁴C 08 F 30/08
299/00
G 03 C 1/00
1/71

識別記号

MNU
MR R
3 0 4
3 1 1
3 2 3

庁内整理番号

8620-4J
7445-4J
7267-2H
7267-2H

④ 公開 平成1年(1989)4月19日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全6頁)

⑥ 発明の名称 ケイ素原子含有エチレン系重合体およびそれを含む組成物およびその使用方法

⑦ 特 願 昭62-258443

⑧ 出 願 昭62(1987)10月15日

⑨ 発 明 者 齊 郷 和 秀 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑩ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑪ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

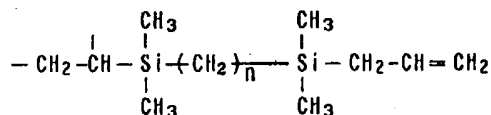
明 細 書

1. 発明の名称

ケイ素原子含有エチレン系重合体および
それを含む組成物およびその使用方法

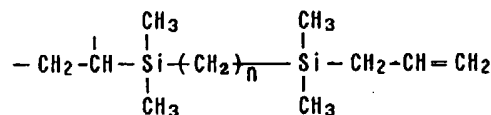
2. 特許請求の範囲

(1) 主鎖が下記の構造単位で構成されたことを特徴とする分子量3000~1000000のケイ素原子含有エチレン系重合体。



(式中、nは1以上の正の整数を表す)

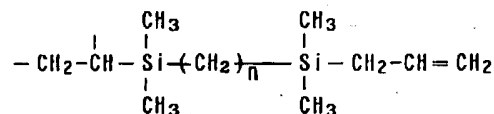
(2) 主鎖が下記の構造単位で構成された分子量3000~1000000のケイ素原子含有エチレン系重合体と、



(式中、nは1以上の正の整数を表す)

ビスアジドよりなることを特徴とするレジスト組成物。

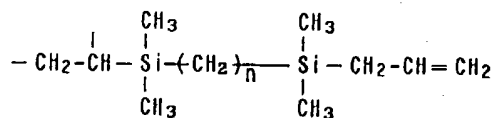
(3) 基板上に有機膜および所定のレジストパターンを有するレジスト層を順に形成し、このレジストパターンを有機膜に対するドライエッチングマスクとして用いる2層構造レジスト法によるパターン形成方法において、前記レジスト層が、主鎖が下記の構造単位で構成された分子量3000~1000000のケイ素原子含有エチレン系重合体で形成されていることを特徴とするパターン形成方法。



(式中、nは1以上の正の整数を表す)

(4) 基板上に有機膜および所定のレジストパターンを有するレジスト層を順に形成し、このレジストパターンを有機膜に対するドライエッチングマスクとして用いる2層構造レジスト法によるパターン形成方法において、前記レジスト層が、主

鎖が下記の構造単位で構成された分子量3000～1000000のケイ素原子含有エチレン系重合体と、



(式中、nは1以上の正の整数を表す)

ビスアジドよりなる組成物で形成されていることを特徴とするパターン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はケイ素原子含有エチレン系重合体およびこの重合体を含むレジスト組成物およびその使用方法に関し、特に半導体集積回路、磁気バブルメモリ等の微細パターン形成法に適したケイ素原子含有エチレン系重合体およびレジスト組成物およびパターン形成方法に関する。

〔従来の技術〕

集積回路、バブルメモリ素子などの製造において光学的リソグラフィまたは電子ビームリソグラフィを用いて微細なパターンを形成する際、光学

(最下層)に厚い有機層を塗布したのち中間層としてシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン膜などのように O_2 を使用するドライエッチングにおいて蝕刻され難い無機物質材料を形成する。しかる後、中間層の上にレジストをスピン塗布し、電子ビームや光によりレジストを露光、現像する。得られたレジストパターンをマスクに中間層をドライエッチングし、しかる後、この中間層をマスクに第一層の厚い有機層を O_2 を用いた反応性スパッタエッチング法によりエッチングする。この方法により薄い高解像度のレジストパターンを厚い有機層のパターンに変換することができる。しかしながら、このような方法においては第一層を形成した後、中間層を蒸着法、スパッタ法あるいはプラズマCVD法により形成し、さらにパターンニング用レジストを塗布するため工程が複雑で、かつ長くなるという欠点がある。

パターンニング用レジストがドライエッチングに対して強ければ、パターンニング用レジストをマスクに厚い有機層をエッチングすることができるの

め、リソグラフィにおいては基板からの反射波の影響、電子ビームリソグラフィにおいては電子散乱の影響によりレジストが厚い場合は解像度が低下することが知られている。現像により得られたレジストパターンを精度よく基板に転写するために、ドライエッチングが用いられるが、高解像度のレジストパターンを得るために、薄いレジスト層を使用すると、ドライエッチングによりレジストもエッチングされ基板を加工するための十分な耐性を示さないという不都合がある。また、段差部においては、この段差を平坦化するために、レジスト層を厚く塗る必要が生じ、かかるレジスト層に微細なパターンを形成することは著しく困難であるといえる。

かかる不都合を解決するために三層構造レジストがジェイ・エム・モラン(J. H. Moran)らによってジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー(J. Vacuum Science and Technology)、第16巻、1620ページ(1979年)に提案されている。三層構造においては、第一層

で、二層構造とすることができ工程を簡略化することができる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ポリジメチルシロキサンは酸素反応性イオンエッチング(O_2 RIE)に対して耐性が著しく優れ、エッチングレートはほぼ零であることは公知である(ジー・エヌ・テラー、ティー・エム・ウォルフ・アンド・ジェー・エム・モラン、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー、19(4)、872、1981(G. N. Taylor, T. H. Wolf and J. H. Moran, J. Vacuum Sci. and Tech., 19(4), 872, 1981))が、このポリマーは常温で液状であるので、ほこりが付着しやすく、高解像度が得にくいなどの欠点がありレジスト材料としては適さない。

われわれはすでに上記パターンニング用レジストとしてトリアルキルシリルスチレンの単独重合体および共重合体を提案した〔特願昭57-123866号(特開昭59-15419号公報)、特願昭57-123865号(特開昭59-15243号公報)〕。しかしこれらの重

合体は遠紫外もしくは電子ビーム露光に対する感度は優れているので遠紫外用もしくは電子ビーム露光用レジストとしては適しているが、近紫外および可視光の露光に対しては架橋せず、フォト用レジストとして使用できなかった。

また、われわれはすでに上記パターンニングの光学露光用レジストとしてシラン系重合体を提供した(特願昭 60-001636号, 特願昭 60-001637号)。しかしここで提供したレジストはシリコン原子濃度が重合体に対して約10~13%(W/W)なので下層が厚い場合、たとえば下層の膜厚が1.5 μ m以上では上記パターンニング用の上層としてドライエッチング耐性は不十分であった。

本発明の目的は、電子線、X線、遠紫外線、イオンビームあるいはこれらに加えて近紫外線に対しても非常に高感度で微細パターンが形成でき、しかもドライエッチングに対してより強い耐性をもつ重合体、およびそれを含む組成物、およびその使用方法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

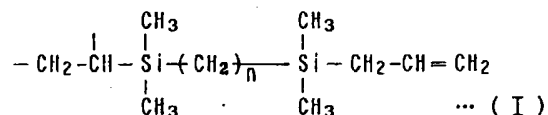
スト層を順に形成し、このレジストパターンを有機膜に対するドライエッチングマスクとして用いる2層構造レジスト法によるパターン形成方法において、前記レジスト層が前記ケイ素原子含有エチレン系重合体またはこの重合体とビスアジドよりなる組成物で形成されていることを特徴とするパターン形成方法である。

本発明の一般式(I)で表される構造単位において、nは1以上であり、特に1~6の範囲が好ましい。

また重合体は一般にネガ型レジストとして用いた場合、高分子量であれば高感度となるが現像時の膨潤により解像度を損う。通例、分子量百万を超えるものは、高い解像性を期待できない。一方、分子量を小さくすることは解像性を向上させるが、感度は分子量に比例して低下して実用性を失うだけでなく、分子量三千以下では均一で堅固な膨形成が難しくなるという問題がある。したがってケイ素原子含有エチレン系重合体の分子量は3000~1000000の範囲のものが適当である。

本発明者らは、このような状況に鑑みて研究を続けた結果、重合体の単量体ユニット中にシリコン原子を2個有すると共にアリル基を有すると、酸素による反応性スパッタエッチングに対して極めて強く、厚い有機膜をエッチングする際のマスクになること、また、電子線、X線、遠紫外線、イオンビームに対して非常に高感度であること、さらにビスアジド化合物を添加すると近紫外線に対しても非常に高感度となることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は主鎖が下記の構造単位で構成されたことを特徴とする分子量3000~1000000のケイ素原子含有エチレン系重合体、

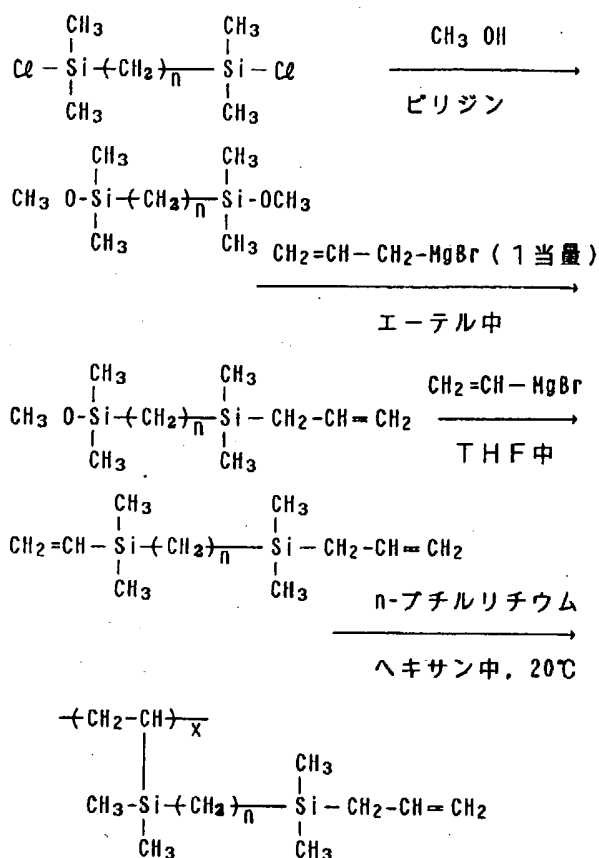


(式中、nは1以上の正の整数を表す)

前記ケイ素原子含有エチレン系重合体とビスアジドよりなるレジスト組成物、および基板上に有機膜および所定のレジストパターンを有するレジ

本発明のケイ素原子含有エチレン系重合体は例えば次のようにして製造することができる。

(以下余白)



剤の添加量は、過少または過大であると紫外線に対する感度が低下し、また過大に添加した組成物は O_2 のドライエッチングに対する耐性を悪くするので、重合体に対して0.1~30重量%加えることが望ましい。

分子量分布の均一性も解像性に影響を与えることが知られており、多分散度が小さいほど良好な解像を示す。この点、アニオン重合法から製造される上記の方法は、分子量分別せずに、直接多分散度の小さい、たとえば1.2もしくはそれ以下の重合体を得られるので、そのレジスト材料は優れた解像性を有する。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によって説明する。

原料製造例 1 1,4-ジメトキシテトラメチルジシリエタンの製造

1ℓのフラスコにメタノール16g (0.5モル)、ピリジン34.5g (0.5モル)、四塩化炭素 400mlを仕込み、アイスバスで冷却した。反応溶液中に、1,4-ジクロロテトラメチルジシリエタン54.2

(式中、 n および x は1以上の正の整数を表す)

上式で示した様に、本発明の重合体は n -ブチルリチウム ($n\text{-BuLi}$) を用いたアニオン重合法によって、多分散度の小さい、そして低分子量から高分子量の任意の分子量の重合体を製造することができる。

この重合体は一般の有機溶剤、例えばヘキサン、ベンゼン、メチルエチルケトン、クロロホルム等に可溶で、メタノール、エタノールには不溶である。

本発明におけるレジスト材料はそのまま電子線、X線、遠紫外線に対して極めて高感度であるが、光架橋剤として知られているビスアジドを添加すると紫外線に対しても高感度なレジストとなる。本発明で用いられるビスアジドとしては、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ジ- (4'-アジドベンザル) シクロヘキサノン、2,6-ジ- (4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジ- (4'-アジドベンザル) -4-ハイドロオキシシクロヘキサノンなどが挙げられる。光架橋

g (0.25モル) と四塩化炭素 100mlの溶液を2時間を要して滴下した。滴下終了後さらに1時間室温にて反応を続けた。反応終了後、生成固形物をろ過して除き、ろ液の溶剤は減圧下で留出させた。残留物を蒸留して目的化合物を得た。87.5g (85%) の収量であった。

原料製造例 2 1-アリル-4-メトキシテトラメチルジシリエタンの製造

500mlフラスコを乾燥窒素ガスで完全に置換した。マグネシウム 4.8g (0.2グラム原子) およびエーテル10mlを仕込み、さらに少量の臭化エチルを加えてマグネシウムを活性化させた。エーテル 200mlを加えた後、臭化アリル24.2g (0.2モル) をおだやかな還流状態で滴下して加えた。滴下終了後、さらに室温で2時間反応を続けた。別の500mlフラスコに原料製造例1で製造した1,4-ジメトキシテトラメチルジシリエタン41.2g (0.2モル) およびエーテル 100mlを仕込み、上記で製造したグリニャール試薬を室温にて滴下して加えることにより発熱しておだやかな還流状態に

なった。滴下終了後、さらに4時間室温で反応を続けた。反応終了後、ろ過し、ろ液の溶剤を減圧下で留出した。残留物を蒸留して目的化合物を得た。30g(60%)の収量であった。

原料製造例3 1-アリル-4-ビニルテトラメチルジシリルエタンの製造

300ml フラスコにマグネシウム 4.8g(0.2グラム原子)およびテトラヒドロフラン(THF) 30mlを仕込み、少量の臭化エチルを加え加熱した。室温に戻した後、臭化ビニル21.4g(0.2モル)のTHF 50ml溶液を1時間を要して加えた。さらに還流状態で4時間反応を続けた後、室温まで冷却した。別の300mlフラスコに原料製造例2で製造した1-アリル-4-メトキシテトラメチルジシリルエタン32.4g(0.15モル)およびTHF 50mlを仕込んだ。還流状態にし、上記で製造したグリニヤール試薬を1時間を要して滴下して加えた。さらに、1時間還流状態で反応を続けた後、室温まで冷却した。反応溶液を希HCl溶液中に投入し、エーテル 500mlを加えて抽出を行った。エーテル

ラスコへ蒸留した。室温にてラバーセプタムからマイクロシリンジを用いてn-ブチルリチウム(1.6M:ヘキサン中) 80μlを加え、すぐにアセトンドライアイス浴で冷却させて重合を行った。2時間後、メタノール1mlをシリンジを用いて加え、重合を停止した後、常圧に戻し、重合体溶液を500mlのメタノール中に投入した。重合体は白色固体となって析出し、ろ過して分離した。さらにベンゼン 100mlに溶解させ、メタノール 500mlに投入した。この操作を3回繰返した後、減圧下50℃で乾燥した。目的化合物の収量は10.5g(95%)であった。

重量平均分子量(Mw) = 55,000

数平均分子量(Mn) = 51,000

多分散度(Mw/Mn) = 1.07

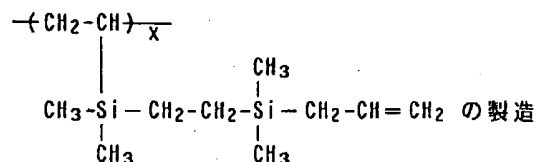
この重合体は一つの単位の中にシリコン原子を2個有しているためシリコン含有量は重合体全体に対して26.4%(W/W)となる。

実施例2

実施例1で製造した重合体 0.42gと2,6-ジ-

圈を硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルを留出し、残留物を蒸留して目的化合物15g(45%)を得た。

実施例1



原料製造例3で合成した単量体およびTHFを水素化カルシウムで予備乾燥した。以下に述べる重合反応はすべて高真空下で行った。

原料製造例3で製造した単量体11gを100ml枝付きフラスコに仕込み、枝をラバーセプタムで封をし、フラスコを高真空ラインに接続した。液体窒素浴で凍結してから、減圧にし、液体状態に戻した。この操作を4回繰返して単量体中に含まれる空気を脱気した後、n-ブチルリチウム(1.6M:ヘキサン中) 0.5mlを加えて単量体を完全脱水した。その後、同様の枝付きフラスコへ蒸留した。THF 50mlも同様に脱気、脱水を行い重合フ

(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン 0.021gをキシレン 6.0mlに溶解し、十分攪拌した後、0.5μmのフィルタでろ過し、試料溶液とした。この溶液をシリコン基板上にスピン塗布(3000rpm)し、80℃、30分間乾燥を行った。紫外線露光装置(MANN 4800 DSW(GCA社製))を用いて、クロムマスクを介して露光を行った。

メチルイソブチルケトン(MIBK)に1分間浸漬し、現像を行った後、イソプロパノールにて1分間リンスを行った。乾燥したのち、被照射部の膜厚を触針法により測定した。初期膜厚は0.25μmであった。微細なパターンを解像しているか否かは種々の寸法のラインアンドスペースのパターンを描画し、現像処理によって得られたレジスト像を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡で観察することによって調べた。

感度曲線からゲル化点(D_g¹)が約0.78秒であることがわかった。紫外線露光でひろく用いられているフォトリソグレイであるシプレー社 HP-1300(1μm厚)の適正露光量は0.38秒であった。

実施例3

シリコン基板上にノボラック樹脂を主成分とするレジスト材料(HP-1300(シブレー社製))を厚さ $1.5\mu\text{m}$ 塗布し、 250°C において1時間焼きしめを行った。しかる後、実施例2で調整した溶液をスピン塗布し、 80°C にて30分間乾燥を行って $0.25\mu\text{m}$ 厚の均一な塗膜を得た。この基板を紫外線露光装置(4800 DSW(GCA社製))を用いクロムマスクを介して10.0秒露光した。HIBK/n-BuOH(50/100 V/V)に1分間浸漬して現像を行ったのち、イソプロパノールにて1分間リンスを行った。この基板を平行平板の反応性スパッタエッチング装置(アネルバ社製 DEH-451)を用い、 O_2 2 sccm, 3.0 Pa , 0.16 W/cm^2 の条件で25分間エッチングを行った。走査型電子顕微鏡で観察した結果、サブミクロンの上層のパターンが下層レジスト材料により正確に転写され、より垂直なパターンが形成されていることがわかった。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の重合体は1構造

単位当りシリコン原子を2個有しているため、高いシリコン濃度、たとえば一般式(I)においてnが2の場合、26.4%(W/W)となる。そのためレジスト組成物はドライエッチングに対して極めて強く、 2000 \AA 程度の膜厚があれば、 $1.5\mu\text{m}$ 程度の厚い有機層をエッチングするためのマスクになり得る。したがって、パターン形成用のレジスト膜は薄くてよい。また、下地に厚い有機層があると電子ビーム露光においては近接効果が低減されるため、また光学露光においては反射波の悪影響が低減されるために、高解像度のパターンが容易に得られる。また他の露光法においても高解像度のパターンが容易に得られる。

さらに本発明の重合体をアニオン重合法により合成した場合には分子量分布の多分散度が小さいものが得られ、そのため前記重合体とビスアジドとの組成物をレジストとして用いたとき、得られるパターンの解像度はより優れたものとなる。

代理人 弁理士 舘 野 千 恵 子